#### (12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 93117748.9

22 Anmeldetag: 02.11.93

(51) Int. Cl.5: **C07D** 249/12, C07D 405/12, C07D 401/12, C07F 7/08,

C07C 255/50. A01N 43/653

3 Priorität: 12.11.92 DE 4238125

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.05.94 Patentblatt 94/20

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: BAYER AG

D-51368 Leverkusen(DE)

Erfinder: Haas, Wilhelm, Dr.

Schürgespfad 19 D-50259 Pulheim(DE)

Erfinder: Findeisen, Kurt, Prof.Dr.

Dünfelder Strasse 28 D-51375 Leverkusen(DE) Erfinder: Linker, Karl-Heinz Albert-Schweitzer-Strasse 3 D-51377 Leverkusen(DE)

Erfinder: Schallner, Otto, Dr.

Noldeweg 22

D-40789 Monheim(DE)

Erfinder: König, Klaus, Dr.

Zum Hahnenberg 40

D-51519 Odenthal(DE)

Erfinder: Marhold, Albrecht, Dr.

Carl-Duisberg-Strasse 329

D-51373 Leverkusen(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr. Grünstrasse 9a

D-51371 Leverkusen(DE)

Erfinder: Dollinger, Markus, Dr.

Hüschelrath 7

D-42799 Leichlingen(DE)

Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike

Krischerstrasse 81 D-40789 Monheim(DE)

Substituierte N-Phenyl-Triazolin(thi)one, Verfahren sowie neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone der algemeinen Formel (I)

in welcher

R1

für Halogenalkyl steht,

 $R^2$ 

BNSDOCID <EP\_\_\_0597360A1\_L>

für Wass irstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl

oder Cycloalkylalkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht.

R<sup>2</sup> für Cyano oder Nitro steht, für Nitro, Cyano, Halogen.

für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclylalkoxy, für einen Rest der Formel  $R^6$ , -O- $R^6$ , -S- $R^6$ , -S- $R^6$ , -S- $R^6$ , -S0<sub>2</sub>- $R^6$ , -S0<sub>2</sub>- $R^6$ , -O-S0<sub>2</sub>- $R^6$ , -C(O)-0- $R^6$ , -NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -S0<sub>2</sub>-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -C(O)-NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -NH-ROMORÍANIA - ROMORÍANIA - ROMORÍA - ROMORÍANIA - ROMORÍANIA

 $P(O)(OR^6)(R^7)$  oder -NH- $P(O)(0R^6)(0R^7)$  oder für einen Rest der Formel

steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide, Insektizide und Akarizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Triazolinone wie beispielsweise die Verbindung 3,4-Dimethyl-1-(3-fluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on oder die Verbindung 3-Methyl-4-propargyl-1-(2,5-difluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on herbizide Eigenschaften besitzen (vergl. z.B. DE 38 39 480).

Die herbizide Wirksamkeit dieser vorbekannten Verbindungen gegenüber Problemunkräutern ist jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I),

10

15

R

25

30

35

20

in welcher

für Halogenalkyl steht, R١

für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl,  $\mathbb{R}^2$ 

Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes

**(T)** 

Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

für Wasserstoff oder Halogen steht,  $\mathbb{R}^3$ 

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclylalkoxy, für einen Rest der Formel  $\mathsf{R}^6$ , -O- $\mathsf{R}^6$ , -S- $\mathsf{R}^6$ , R<sup>5</sup>

 $-S(0)-R^6, -SO_2-R^6, -SO_2-O-R^6, -O-SO_2-R^6, -C(0)-O-R^6, -NR^6R^7, -SO_2-NR^6R^7, -C(0)-O-R^6, -NR^6R^7, -SO_2-NR^6, -NR^6R^7, -NR^6R^$ 

NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, -NH-P(O)(OR<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>) oder -NH-P(O)(OR<sup>6</sup>)(OR<sup>7</sup>) oder für einen Rest der Formel

40

45

steht und

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder R6 und R7

verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylal-

kyl, Arylalkyl oder Aryl stehen,

gefunden.

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I),

in welcher

5

10

20

25

30

35

40

45

50

R¹ für Halogenalkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl,

Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes

Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

R<sup>5</sup> für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclylalkoxy, für einen Rest der Formel R<sup>6</sup>, -O-R<sup>6</sup>, -S-R<sup>6</sup>,

 $-S(O)-R^6\,, \ -SO_2-R^6\,, \ -SO_2-O-R^6\,, \ -C(O)-O-R^6\,, \ -NR^6\,R^7\,, \ -SO_2-NR^6\,R^7\,, \ -C(O)-O-R^6\,, \ -NR^6\,R^7\,, \ -SO_2-NR^6\,R^7\,, \ -NR^6\,R^7\,, \ -NR^6\,R^7\,,$ 

 $NR^6\,R^7$ , -NH-P(O)(OR $^6$ )R $^7$ ) oder -NH-P(O)(OR $^6$ )(OR $^7$ ) oder für einen Rest der Formel

steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder

verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkylal-

kyl, Arylalkyl oder Aryl stehen,

erhält, wenn man

a) 1H-Triazolinone der Formel (II),

$$\begin{array}{cccc}
R^{1} & R^{2} \\
N & X
\end{array}$$
(II)

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogenbenzol-Derivaten der Formel (III),

15

5

in welcher

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebebenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt,

oder wenn man

b) substituierte Triazolinone der Formel (la),

20

30

35

40

45

25

in welcher

 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R^{5-1}$  für Halogen steht,

R

mit Nukleophilen der Formel (IV),

$$R^{6-1}$$
-Z-H (IV)

in welcher

Z für Sauerstoff oder Schwefel steht und

für jeweils geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl steht und außerdem für den Fall, daß Z für Sauerstoff steht, R<sup>6-1</sup> auch für Heterocyclyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt oder wenn man

c) substituierte Triazolinone der Formel (lb),

50

(**I**b)

in welcher

5

10

15

20

25

30

R', R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und für Amino steht,

mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt oder wenn man

d) substituierte Triazolinone der Formel (Ic),

35

40

45

50

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und für Wasserstoff steht.

mit Alkylierungsmitteln der Formel (V),

 $R^{2-3}-E$  (V)

in welcher

R<sup>2-3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) herbizide, insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere herbizide Wirksamkeit gegenüber Problemunkräutern und gleichzeitig unerwarteterweise auch eine erheblich bessere akarizide Wirksamkeit im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten substituierten Triazolinonen, wie beispielsweise die Verbindung 3,4-Dimethyl-1-(3-fluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on oder die Verbindung 3-Methyl-4-propargyl-1-(2,5-difluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on welche chemisch und wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen substituierten Triazolinone sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis  $R^1$ 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder

lod - steht.

für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder lod -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder lod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder lod - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder lod steht,  $\mathbf{R}^3$ 

für Cyano oder Nitro steht, R<sup>4</sup>

für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für Heterocyclyl-C1-C4-alkoxy steht, wobei als Heterocyclylrest ein drei- bis siebengliedriger, gegebenenfalls benzannellierter, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht oder für einen Rest  $der \ \ Formel \ \ R^{6}, \ -O-R^{6}, \ -S-R^{6}, \ -S(O)-R^{6}, \ -SO_{2}-R^{6}, \ -SO_{2}-O-R^{6}, \ -O-SO_{2}-R^{6}, \ -C(O)-O-R^{6}, \ -NR^6\,R^7\,,\; -\,SO_2-NR^6\,R^7\,,\; -C(O)-NR^6\,R^7\,,\; -NH-P(O)(OR^6)(R^7)\;\; oder\;\; -NH-P(O)(OR^6)(OR^7)\;\; oder\;\; -NH-P(O)(OR^7)(OR^7)\;\; oder\;\; -NH-P(O)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)(OR^7)($ für einen Rest der Formel

steht und

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

R6 und R7

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei als Substituenten infrage kommen:

Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - , Cyano, Carboxyl, Carbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl, N-Alkylaminocarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl, N,N-Dialkylaminocarbonyl, Trialkylsilyl oder Alkylsulfonylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest ein fünf- bis siebengliedriger, gegebenenfalls benzannellierter, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/ oder Schwefel - steht;

außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder lod - substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen;

außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder lod - und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl stehen oder

für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und

7

 $R^2$ 

5

10

15

20

R<sup>5</sup>

25

30

35

40

45

50

gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen:

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - steht,

für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - , für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder für Heterocyclyl- $C_3$ -alkoxy steht, wobei als Heterocyclylrest ein vier- oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht oder für einen Rest der Formel  $R^6$ , -O- $R^6$ , -S- $R^6$ , -O- $R^6$ , -O- $R^6$ , -S- $R^6$ , -S- $R^6$ , -O- $R^6$ , -O- $R^6$ , -O- $R^6$ , -S- $R^6$ , -O- $R^6$ 

R R R

steht und

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, wobei als Substituenten infrage kommen:

Cyano, Carboxyl, Carbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkoxyal-koxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl, N-Alkylaminocarbonyl, N.N-Dialkylaminocarbonyl, Trialkylsilyl oder Alkylsulfonylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest ein fünf- oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

**5**5

 $R^2$ 

 $\mathbb{R}^3$ 

 $\mathbb{R}^5$ 

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

Sauerstoff und/oder Schwefel - steht;

außerdem für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls neben Halogen zusätz-R6 und R7 lich substituiertes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - stehen, wobei als Substituenten C1-C2-Alkoxycarbonyl, C1-6-Cycloalkylaminocarbonyl und Cyano infrage

kommen;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

 $R^1$ 

 $\mathbb{R}^2$ 

 $\mathbb{R}^5$ 

R6 und R7

außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> Halogen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit

jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;

außerdem für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl stehen oder

für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Phenylsubstituenten jeweils

infrage kommen:

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

für Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen

Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor - steht,

für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis - 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Cyclopropyi, Cyclopropylmethyl, Cyclohexyl oder Cyclohexylmethyl steht,

für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,  $\mathbb{R}^3$ 

für Cyano oder Nitro steht, R<sup>4</sup>

für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder für Heterocyclyl-methoxy steht, wobei als Heterocyclylrest ein fünf- oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht oder für einen Rest der Formel R<sup>6</sup>, -O-R<sup>6</sup>, -S-R<sup>6</sup>, -S- $(O) - R^6 \,,\, -SO_2 - R^6 \,,\, -SO_2 - O - R^6 \,,\, -O - SO_2 - R^6 \,,\, -C(O) - O - R^6 \,,\, -NR^6 \,R^7 \,,\, -SO_2 - NR^6 \,R^7 \,,\, -C(O) - NR^6 \,R^7 \,,\, -NR^6 \,R^7 \,,\, -NR^6$ -NH-P(O)(OR<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>) oder -NH-P(O)(OR<sup>6</sup>)(OR<sup>7</sup>) oder für einen Rest der Formel

55



steht und

X

5

10

15

20

25

30

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, wobei als Substituenten infrage kommen:

Cyano, Carboxyl, Carbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkoxyal-koxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonylalkyl, N-Alkylami-nocarbonyl, N,N-Dialkylaminocarbonyl, Trialkylsilyl oder Alkylsulfonylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest ein fünf- oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für gegebenenfalls neben Halogen zusätzlich substituiertes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor - stehen, wobei als Substituenten jeweils Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Cyano oder Cyclopropylaminocarbonyl infrage kommen;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl oder für Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl stehen oder

 $R^6$  und  $R^7$ 

für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, wobei als Phenylsubstituenten jeweils infrage kommen:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s-oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinomethyl, Ethoximinoethyl oder gegebenenfalls ein- bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl und/oder Trifluormethoxy substituiertes

Phenyl.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen aufgeführten Verbindungen die folgenden substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) genannt:

35

40

45

50

	$\mathbb{R}^1$	$\mathbb{R}^2$	R <sup>3</sup>	R4	R <sup>5</sup>	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	ОН	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	ОН	Ο
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	ОН	Ο
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	ОН	Ο
15	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	CN	CH <sub>3</sub> O	О
	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O	Ο
20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	CH <sub>3</sub> O	Ο
	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
25	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH₃ -OCH-COOC₂H₅	О
15	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CH₃   -OCH-COOC₂H₅	Ο
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	CH <sub>3</sub> -OCH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ο
20	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	CH₃ OCH-COOC₂H₅	Ο
<b>2</b> 5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-0	Ο
30	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	CN		O
35	CF <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	_00	O
<b>4</b> 0	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>		O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CN	О
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CN	О

50

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5.	<u>X</u> _
5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -CN	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -CN	О
10	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-()-CH <sub>2</sub>	Ο
15	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	$-O-CH_2$	O
20	CF <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	-()-CH <sub>2</sub>	О
25	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	-1)-CH <sub>2</sub>	О
30	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	C1 	0
35	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CI —	O
o.	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	CI >CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	C1 	Ο
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Ο
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-O-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	О

50

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	-O-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-O-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	O
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-0CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	O
15	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	-0-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>5</sub>	O
20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	F	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	F	O
25	CF <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	Cl	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	Cl	O
30	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CHF <sub>2</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-O-CHF <sub>2</sub>	О
35	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-O-CHF <sub>2</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-CH <sub>3</sub>	O
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	-S-CH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-S-CH <sub>3</sub>	О

 R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	$NO_2$	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH₃ -S-CH-COOC₂H₅	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CH₃ I −S—CH—COOC₂H₅	О
CF <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>   -SCHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	CH₃ I -S—CH—C≡CH	О
CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	CN	CH₃ −S−CH−C≡CH	Ο
CF <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	CH₃   -S-CH-C≡CH	O
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	CH₃ -SCHC≡CH	0
CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R4	R5 -	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-S-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub>	O
15	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S(O)-CH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	O
20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-SO <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-SO <sub>2</sub> -NH-CH <sub>3</sub>	O
25	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-NH-CH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ο
30	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-COOCH3	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ο
35	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-COOCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-CO-NH-CH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-CO-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	О

5

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5 -	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	O NH-P	O
10	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	$O \\ -NH-P - OC_2H_5$ $OC_2H_5$	О
15	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	ОН	O
	CF <sub>3</sub>	$C_2H_5$	F	CN	OCH <sub>3</sub>	О
20	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
25	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CH₃ -OCHCOOC₂H₅	Ο
30	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-СН <sub>2</sub> -СООСН <sub>3</sub>	Ο
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	Ο
35	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
40	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	F	Ο

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> -	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub>	O
10	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CH₃ -OCHC≡CH	O
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	O
15	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	О
20	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-О-СН <sub>2</sub> -С≡СН	Ο
25	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -0-CH-COOCH <sub>3</sub>	Ο
30	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -0-CH-COOCH <sub>3</sub>	Ο
35	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	_0	Ο
40	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	ОН	О
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	OCH <sub>3</sub>	О

	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5.	X
5	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
10	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
15	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	0
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	О
20	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	О
25			_	CN	F	O
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	1	
30	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub>	О
35	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	CH₃ │ ─O─CH─C≡CH	0
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	О
40	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ο
	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	Ο
45	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	O

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
5	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Cl	CN	СН <sub>3</sub> -О-СН-СООСН <sub>3</sub>	O
10	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> -O-СН-СООСН <sub>3</sub>	0
15	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> -О-СН-СООСН <sub>3</sub>	Ο
20	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	_0	Ο
20	CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
25	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	ОН	O
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	OCH <sub>3</sub>	o
30	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
35	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	0
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	О
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> ·	<u>X</u> _
5	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	F	O
10	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> $0$	0
15	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH₃ -O-CH-C≡CH	O
20	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
25	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Ο
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	O
30	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	CH <sub>3</sub> -0CHCOOCH <sub>3</sub>	0
35	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> -0-СН-СООСН <sub>3</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	СН,   -0-СН-СООСН,	Ο
70	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	_0	0

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> -	X
5	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	О
	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	ОН	O
10	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	OCH <sub>3</sub>	O
15	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O
20	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	CH₃ -OCHCOOC₂H₅	Ο
25	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	-OCH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
30	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	Ο
35	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	CH <sub>3</sub> -SCHCOOCH <sub>3</sub>	0
40	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	F	O

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<u>R</u> 5	X
5	CF <sub>3</sub>		F	CN	$-O-CH_2$	O
10	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	CH₃   -O—CH-C≡CH	Ο
	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	О
15	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
20	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	О
25	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	Cl	NO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ο
	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	Cl	CN	CH <sub>3</sub> - O—CH—COOCH <sub>3</sub>	Ο
30	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> - O-CH-COOCH <sub>3</sub>	O
35	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>   OCHCOOCH <sub>3</sub>	O
40	CF <sub>3</sub>	$\overline{}$	F	CN	_0	Ο

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5-	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>		F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	О
	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	ОН	О
10	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	OCH <sub>3</sub>	О
	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	О
15	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	O
20	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	CH <sub>3</sub> -OCHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
25	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	О
30	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	CH <sub>3</sub> -SCHCOOCH <sub>3</sub>	О
35	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	F	О
40	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> $0$	О

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5.	<u>X</u>
5	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	CH₃ -O-CH-C≡CH	0
	-CHF <sub>2</sub>	СН3	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	O
10	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	Ο
15	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ο
20	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	O
25	-CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	0
20	-CHF <sub>2</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub>   -0-СН-СООСН <sub>3</sub>	Ο
30	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	_0	0
35	-CHF <sub>2</sub>	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ο
40	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	CN	ОН	О
	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	OCH <sub>3</sub>	Ο
	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	О
45	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Ο

50

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> -	X
5	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	CH₃ -O-CH-COOC₂H₅	О
10	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	0
	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	O
15	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
20	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	СН <sub>3</sub> —S—СН—СООСН <sub>3</sub>	О
	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	CN	F	О
<b>2</b> 5	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	-0-CH <sub>2</sub>	Ο
30	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	CH³ −O—CH—C≡CH	О
	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	Ο
35	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	О
40	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
<b>4</b> 5	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	Cl	CN	СН <sub>3</sub> -ОСНСООСН <sub>3</sub>	0

	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<u>X</u> _
5	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -OCHCOOCH <sub>3</sub>	O
10	-CF <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	O
15	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	_0	O
	-CF <sub>2</sub> Cl	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0
20	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	ОН	О
	-CCl <sub>3</sub>	СН3	F	CN	OCH <sub>3</sub>	О
25	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	О
	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	О
30	-CCl <sub>3</sub>	СН3	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
35	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	О
	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	О
40	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
45	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	O

	R1	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<u>X</u>
5	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	F	O
10	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub>	O
	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	СН, -О-СН-С≡СН	O
15	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	О
	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	О
20	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	О
0.5	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-О-СН <sub>2</sub> -С≡СН	О
25	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CH <sub>3</sub> O—CH—COOCH <sub>3</sub>	Ο
30	-CCl <sub>3</sub>	СН3	F	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O—CH—COOCH <sub>3</sub>	О
35	-CCl <sub>3</sub>	СН3	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O—CH—COOCH <sub>3</sub>	Ο
40	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	_0	O
	-CCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	О
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	ОН	S

	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	S
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	S
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
15	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	S
20	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
25	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	S
30	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	F	S
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub>	S
35	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-C≡CH	S
40	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	CN	осн <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	СН3	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
45	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	S

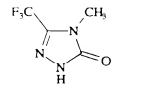
--

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
5	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	S
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CN	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	S
10	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> -О-СН-СООСН <sub>3</sub>	S
15	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> ОСНСООСН <sub>3</sub>	S
20	CF <sub>3</sub>	СН3	F	CN	-0	S
25	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	ОН	S
30	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	OCH <sub>3</sub>	s
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	S
35	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	S
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH₃   -O-CH-COOC₂H₅	S
40	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	S
<b>4</b> 5	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-S-CH <sub>3</sub>	s
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S

50

	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R5	<u>X</u>
5	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -S-CH-COOCH <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	F	S
10	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	$-O-CH_2$	S
15	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	CH₃ −O−CH−C≡CH	S
20	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	OCH <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
25	CF3	-CHF <sub>2</sub>	F	$NO_2$	OCH <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	$NO_2$	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	S
30	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	CN	СН, -0-СН-СООСН,	S
35	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	NO <sub>2</sub>	СН <sub>3</sub> -0-СН-СООСН <sub>3</sub>	S
40	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -O-CH-COOCH <sub>3</sub>	S
	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	_0	S
45	CF <sub>3</sub>	-CHF <sub>2</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S

Verwendet man beispielsweise 4-Methyl-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on und 2,4,5-Trifluorbenzonitril als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäße Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-4-methyl-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on und 3-Butin-2-ol als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktiorsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

$$H_3C$$
 $N$ 
 $N$ 
 $CN$ 
 $F_3C$ 
 $F$ 

(c) durch das folgende Formelschema darstellen:

$$H_3C$$
 $N$ 
 $N$ 
 $CN$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Verwendet man beispielsweise 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-4-amino-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on und Natriumnitrit als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens

Verwendet man beispielsweise 1-(4-Cyano-2,5-difluorphenyl)-3-trifluormethyl-(4H)-1,2,4-triazolin-5-on und Chlordifluormethan als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:

$$F_3$$
C  $F$   $+$   $CI-CHF_2$ 

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten 1H-Triazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen R¹, R² und X vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt und besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 1H-Triazolinone der Formel (II) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. EP 399 294; US 4.477.459; DE 27 16 707; US 3.780.052; J. Med. Chem. 14, 335-338 [1971]; DE 20 29 375). Noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verbindung 4-Amino-3-trifluormethyl-1H-1,2,4-triazolin-5-on. Man erhält sie, wenn man Hydrazinhydrat zunächst mit Diphenylcarbonat und anschließend mit Trifluoressigsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und +200°C umsetzt (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzol-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert In dieser Formel (III) stehen R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt und besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. Hal steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere

5

10

15

25

für Fluor oder Chlor.

Die Halogenbenzol-Derivate der Formel (III) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. EP 191 181; EP 441 004; EP 431 373). Noch nicht bekannt und ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verbindung 5-Chlor-2,4-difluorbenzonitril. Man erhält sie, wenn man die bekannte Verbindung 2,4.5-Trichlorbenzonitril (vergl. z.B. EP 441 004) mit Kaliumfluorid gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C umsetzt (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Edukte benötigten substituierten Triazolinone sind durch die Formel (la) allgemein definiert. In dieser Formel (la) stehen R¹, R², R³, R⁴ und X vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (l) als bevorzugt und besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R⁵ = 1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Die substituierten Triazolinone der Formel (la) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c) und/oder (d).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiterhin als Edukte benötigten Nukleophile sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht Z vorzugsweise für Sauerstoff oder Schwefel. R<sup>6-1</sup> steht vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt und besonders bevorzugt für den Substituenten R<sup>6</sup> genannt wurden mit Ausnahme des Wasserstoff-Restes. R<sup>6-1</sup> steht außerdem, für den Fall, daß Z für Sauerstoff steht, auch vorzugsweise für Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest vorzugsweise ein fünf- bis siebengliedriger, gegebenenfalls benzannellierter, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - genannt ist.

Die Nukleophile der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Edukte benötigten substituierten Triazolinone sind durch die Formel (lb) allgemein definiert. In dieser Formel (lb) stehen R¹, R³, R⁴, R⁵ und X vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (l) als bevorzugt und besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R²-¹ steht vorzugsweise für Amino.

Die substituierten Triazolinone der Formel (lb) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und/oder (d).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (d) als Edukte benötigten substituierten Triazolinone sind durch die Formel (lc) allgemein definiert. In dieser Formel (lc) stehen R¹, R³, R⁴, R⁵ und X vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (l) als bevorzugt und besonders bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R²-² steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Die substituierten Triazolinone der Formel (Ic) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und/oder (c).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren (d) weiterhin als Edukte benötigten Alkylierungsmittel sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) steht R<sup>2-3</sup> vorzugsweise und besonders bevorzugt für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt und besonders bevorzugt für den Substituenten R<sup>2</sup> genannt wurden mit Ausnahme der Reste Wasserstoff, Amino, Cyano sowie Alkylidenimino. E steht vorzugsweise für einen bei Alkylierungsmitteln üblichen Abgangsrest, wie beispielsweise Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder lod oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxysulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie insbesondere Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

Die Alkylierungsmittel der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester.

25



Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali-oder Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumhydroxid oder auch Ammoniumhydroxid, Alkalimetalcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Oder Ammoniumcarbonat, Alkali- oder Erdalkalimetall-acetate, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat oder Ammoniumacetat, sowie tertiäre Amine, wie acetate, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat oder Ammoniumacetat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, Piperidin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

(DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +180°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen +20°C und +120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol 1H-Triazolinon der Formel (III) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol Halogenbenzol-Derivat der Formel (III) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol Base als Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man die bei der Beschreibung der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) aufgezählten Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali-oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder - hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethlylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol substituiertem Triazolinon der Formel (la) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol Nukleophil der Formel (IV) und gegebenenfalls 0,1 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol Base als Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird üblicherweise in Gengenwart einer geeigneten Säure durchgeführt. Als solche kommen insbesondere wässrige Mineralsäuren infrage. Mit besonderem Vorzug verwendet man verdünnte Salzsäure.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) kommen alle für derartigen Diazotierungsreaktionen üblichen Verdünnungsmittel in Betracht. Mit besonderem Vorzug verwendet man die als Reagenzien eingesetzten wässrigen Mineralsäuren, wie beispielsweise Salzsäure in entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdünnungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -10°C und +80°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (c) wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol substituiertem Triazolinon der Formel (lb) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol Natriumnitrit und 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol Säure ein.

Die Reaktionsdurchführung. Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

10

15

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl-oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäß Verfahren (d) kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tributyl-methylphosphoniumnbromid, Trimethyl- $C_{13}/C_{15}$ -alkylammoniumchlorid, Trimethyl- $C_{13}/C_{15}$ -alkylammoniumbromid, Dibenzyl-dimethyl-ammoniummethylsulfat, Dimethyl- $C_{12}/C_{14}$ -alkyl-benzylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Methyltrioctylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-amin.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali-oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder - hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol substituiertem Triazolinon der Formel (lc) im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol Alkylierungsmittel der Formel (V) und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol Base als Reaktionshilfsmittel ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die Reinigung der Endprodukte der Formel (I) erfolgt mit Hilfe üblicher Verfahren, beispielsweise durch Säulenchromatographie oder durch Umkristallisieren.

Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe des Schmelzpunktes oder bei nicht kristallisierenden Verbindungen mit Hilfe der Protonen-Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorg hum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

## EP 0 597 360 A1

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Zitrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von mono- und dikotylen Unkräutern einsetzen.

Darüberhinaus eignen sich die Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

10

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber;

aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus;

aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.;

aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata;

aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina;

aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus;

aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria;

aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia;

aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.;

aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp.;

aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci;

aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurigaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.;

aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus,

Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.;

aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorthoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima,

aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor,

Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica; aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium

aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa;

15

aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis. Ceratophyllus spp.; aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans;

aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung der gemeinen Spinmilbe (Tetranychus urticae) einsetzen. Daneben besitzen die Wirkstoffe insbesondere blattinsektizide Eigenschaften.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolhen und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infragen: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryipolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcelluose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zinn verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba oder Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofopethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B.



Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuronethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln

Die Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide als solche, in Form ihrer Formulierungen oder ist möglich. den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen; Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann bei der Anwendung als Herbizide in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro Hektar.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Insektizide und Akarizide ebenfalls in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Insektizide und Akarizide ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetze Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gewichtsprozent liegen.

Die Anwendung geschieht bei der Anwendung als Insektizide und Akarizide in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

55

20

30

35

40

45

# Herstellungsbeispiele:

### Beipiel 1:

5

10

15

20

## (Verfahren a)

Zu 5,3 g (0,032 Mol) 4-Methyl-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on (vergl. z.B. US 3.780.052) und 5,5 g (0,032 Mol) 5-Chlor-2,4-difluorbenzonitril in 100 ml Dimethylsulfoxid gibt man bei Raumtemperatur 5,3 g (0,038 Mol) Kaliumcarbonat und erwärmt anschließend für 36 Stunden auf 100 °C. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) chromatographiert.

Man erhält 1,8 g (18 % der Theorie) 1-(2-Chlor-4-cyano-5-fluor-phenyl)-4-methyl-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 105 °C.

### Beispiel 2:

35

40

45

30

50

#### Verfahren (b)

Zu 1,0 g (0,014 Mol) 3-Butin-2-ol in 50 ml Acetonitril gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 0,6 g (0,014 Mol) Natriumhydrid (60%-ig in Mineralöl), rührt 15 Minuten bei Raumtemperatur, gibt dann 2,9 g (0,01 Mol) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-4-methyl-3-trifuormethyl-1,2,4-triazolin-5-on zu und rührt anschließend weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt, der Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser verteilt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 1,8 g (54 % der Theorie) 1-(2-Fluor-4-cyano-5-but-1-in-3-yl-oxy-phenyl)-4-methyl-3-trifluor-methyl-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 41 °C.

# Beispiel 3:

10

5

20

15

### Verfahren (a)

Zu 1,7 g (0,01 Mol) 4-Amino-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on und 1,6 g (0,01 Mol) 2,4,5-Trifluorben-zonitril (vergl. z.B. EP 191 181) in 30 ml Dimethylsulfoxid gibt man bei Raumtemperatur 1,7 g (0,012 Mol) Kaliumcarbonat und rührt anschließend weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 2,6 g (87 % der Theorie) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-4-amino-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 141 °C.

### Beispiel 4:

35

40

30

50

45

#### Verfahren (c)

Zu 3,0 g (0,01 Mol) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-4-amino-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on in 40 ml 10%-iger Salzsäure gibt man bei -5°C bis 0°C innerhalb von 15 Minuten unter Rühren eine gesättigte wässrige Lösung von 1,4 g (0,02 Mol) Natriumnitrit, entfernt anschließend das Kältebad, rührt eine Stunde bei Raumtemperatur, kühlt dann erneut auf -5°C bis 0°C ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn.

Man erhält 1,8 g (62 % der Theorie) 1-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-3-trifluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 51 °C.

# Beispiel 5:

5

10

15

20

40

45

F<sub>3</sub>C CHF

# Verfahren (d)

In eine Suspension von 2,5 g (0,009 Mol) 1-(2,5-Difluor-4-cyanophenyl)-3-trifluormethyl-4H-1,2,4-triazo-lin-5-on, 1,0 g (0,017 Mol) Kaliumhydroxid und 0,25 g Tetrabutylammoniumbromid in 50 ml Tetrahydrofuran leitet man bei 0°C bis 10°C innerhalb von 5 Stunden 15 g (0,17 Mol) Chlordifluormethan ein und kompensiert in dieser Zeit jeweils nach 1, 2 und 3 Stunden den Basen-Verbrauch durch Zugabe von jeweils weiteren 1,0 g (0,017 Mol) Kaliumhydroxid. Zur Aufarbeitung gibt man die Reaktionsmischung in Wasser, extrahiert mehrfach mit Essigester, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) chromatographiert.

Man erhält 2,2 g (75 % der Theorie) 1-(2,5-Difluor-4-cyanophenyl)-3-trifluormethyl-4-difluormethyl-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelzpunkt 68 ° C.

## Herstellung der Ausgangsverbindungen:

## Beispiel II-1:

F<sub>3</sub>C NH<sub>2</sub>

Zu 1.300 g (26 Mol) Hydrazinhydrat gibt man unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 2 Stunden portionsweise 2.782 g (13 Mol) Diphenylcarbonat, so daß die Temperatur der Reaktionsmischung 30°C nicht übersteigt, anschließend rührt man 2 Stunden bei 80°C, kühlt dann wieder ab und gibt ebenfalls portionsweise 3.164 g (26 Mol) Trifluoressigsäure zu. danach wird abermals 2 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend Wasser abdestilliert bis der Rückstand eine temperatur von 180°C erreicht hat. Nach dem Abkühlen gibt man 1.100 g (16,2 Mol) wässrigen Ammoniak (25%-ig) zu und erhitzt für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur. Zur Aufarbeitung werden alle flüchtigen Bestandteile bis zu einer Rückstandstemperatur von 180°C bei allmählich vermindertem Druck (bis 20 mbar) abdestilliert und der Rückstand aus 2.000 ml Wasser umkristallisiert, abgesaugt und getrocknet.





Man erhält 702 g (32 % der Theorie) 3-Trifluormethyl-4-amino-1H-1,2,4-triazolin-5-on vom Schmelz-punkt 163 °C.

# Beispiel III-1:

5

10

15

Zu 250 g (4,31 Mol) Kaliumfluorid in 400 ml destilliertem Tetramethylensulfon gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 220 g (1,06 Mol) 2,4,5-Trichlorbenzonitril (vergl. z.B. EP 441 004) und rührt anschließend 10 Stunden bei 195°C bis 200°C. Zur Aufarbeitung wird abgekühlt, 500 ml Wasser zugegeben und die Mischung einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Der organische Anteil wird in Dichlormethan aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und destilliert.

Man erhält 108 g (58 % der Theorie) 2,4-Difluor-5-chlorbenzonitril vom Siedepunkt 105-107 °C bei 30 mbar und vom Schmelzpunkt 48-50 °C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I):

30

40

35

45

50

Bsp. Nr.	R R R X	R <sup>3</sup> R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
6	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F CN	F	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,45-1,55; 4,22-4,3; 7,58-7,62
7	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F CN	Н	Fp. 99°C
8	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl NO <sub>2</sub>	Н	Fp. 110°C

5	Bsp. Nr.	R R R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	9	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl	CN	Н	Fp. 108°C
20	10	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	Н	Fp. 96°C
25	11	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 103°C
30	12	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	СН3-О-	Fp. 56°C
35 40	13	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	F	Fp. 82°C
<b>4</b> 5	14	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	F	Fp. 125°C

5	Bsp. Nr.	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	15	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-	Fp. 131°C
15	16	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Fp. 190°C
25	17	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	CH <sub>3</sub> -O-	Fp. 215°C
30	18	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	н	CN	CH <sub>3</sub> -O-	Fp. 187°C
<b>35</b>	19	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-	Fp. 126°C
<b>4</b> 5	20	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	Н	CN	F	Fp. 130°C

5	Bsp. Nr.	R $N$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	21	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	CN	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	Fp. 138°C
15	22	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N O	F	CN	F	Fp. 68°C
25	23	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	Cl	CN	Н	Fp. 145°C
30	24	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	Н	Fp. 204°C
35	25	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CH₃ —O—CH-C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,75-1,78; 2,6; 3,9-4,0
<b>4</b> 5	26	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	F	CN	CH <sub>3</sub> -O-	Fp. 133-135°C

5	Bsp. Nr.	R $N$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	27	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	-NH-CH3	Fp. 143°C
20	28	F <sub>3</sub> C N=C CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 148°C
25	29	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 74°C
30 35	30	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	CH₃ -O-CH-C:≡CH	Fp. 116°C
40	31	$F_3C$ $N$ $N$ $N$ $O$	F	CN	F	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,38-1,5; 1,73-1,83; 3.82-3,88

5	Bsp. Nr.	$R^{1}$ $N$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	32	F <sub>2</sub> CH CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 177°C
15	33	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	NO <sub>2</sub>	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	Fp. 177°C
25	34	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	F	CN -((	 О-СН <sub>2</sub> -СН <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -ОСН	1 <sub>3</sub> 1 <sub>H-NMR</sub> *): 3,48; 3,55-3,6; 3,9-3,97
30	35	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$ $C_2$	F	CN	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,4-1,46; 1,5- 1,55; 3,9-3,98; 4,14-4,2
35	36	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 3,9-3,98; 4,6- 4,68; 7,2-7,23; 7,42-7,45
<b>4</b> 0 <b>4</b> 5	37	$F_3C$ $N$ $N$ $O$	F	CN	CH₃ —O—CH-C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR*):

		R R <sup>2</sup>				-
5	Bsp. Nr.	N N X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	38	F <sub>3</sub> C N O	F	CN	F	Fp. 90°C
15	39	F <sub>3</sub> C N	F	NO <sub>2</sub>	F	Fp. 99°C
25	40	F <sub>3</sub> C	F	CN	СН,   ОСН-С≡=СН	Fp. 95°C
30	41	N O CI		G) Y	-	1.v. v. v. v. *)
35	41	F <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub> CCI	F	CN	F	<sup>1</sup> H-NMR*): 1,75-1,8; 2,08- 2,18; 3,85-3,92; 7,03-7,18
40	42	F <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub> CCI	F	CN	СН, ⊢О—СН-С≡СН	<sup>1</sup> H-NMR*): 1,75-1,8; 4,33- 4,42; 4,9-4,98;
<b>4</b> 5		N O				7,45-7,5

5	Bsp. Nr.	R $N$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	43	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp. 101°C
15	44	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Fp. 76°C
25	45	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F C	N -C	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1 <sub>H-NMR</sub> *): 1,18-1,22; 1,4- 1,45; 3,8-3,85; 4,22-4,25
30	46	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $N$ $O$	F C	:N -0	)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )=C	1 <sub>H-NMR</sub> *): 1,85; 3,9- 3,98; 4,15- 4,2; 7,2-7,23
35	47	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F (	CN -(	O-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -OC	2H <sub>3</sub> <sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 3,4; 3,9-3,98;
40		N				7,1-7,13; 7,38-7,42

5	Bsp. Nr.	R R R	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	48	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	Cl	CN	F	Fp. 121°C
15 20	49	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	F	CN	OCH,	Fp. 154°C
25	50	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	F	CN	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3,17; 3,9-3,98; 7,1-7,13; 7,38-7,42
30 35	51	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	Cl	CN	CH₃ OCH-C≡=CH	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*)</sup> : 1,75-1,8; 3,9- 3,98; 4,9-5,0; 7,35; 7,75
40	52	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl	CN	-O-CH <sub>3</sub>	Fp. 133°C
45	53	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 71°C
50		I				

5	Bsp. Nr.	R $R$ $R$ $R$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
10	54	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	—0—CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR <sup>*</sup> ): 2,53; 3,9-3,98; 4,85; 7,4-7,42
15	55	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1 <sub>H-NMR</sub> *): 2,67-2,78; 3,9- 3,98; 4,22-4,3;
20	56	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CN	Cl	7,23-7,25 Fp. 97°C
25	57	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> 0	1 <sub>H-NMR</sub> *): 1,45-1,65; 3,9- 3,98; 3,95-4,05;
30 35	58	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> N	7,25-7,28 Fp. 94°C
40	59	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3,05-3,1; 3,9- 3,98; 7,5-7,55;
<b>4</b> 5	60	F <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub> -CH=C	IH,	F (	CN F	7,67-7,7 1 <sub>H-NMR</sub> *): 4,48-4,5; 5,35- 5,4; 5,87-5,97; 7,5-7,56

50

•	

Bsp Nr	R N X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschafter
61	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp.33°C
62	F <sub>3</sub> C CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	F	CN	O-CHC≣CH I CH₃	<sup>1</sup> H-NMR: 1,75-1,78; 4,45-4,48; 7,45-7,50.
63	$F_3C$ $N$ $C_2H_5$	F	CN	-NH-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: 1,40-1,45; 3,85-3,90; 6,83-6,86.
64	F <sub>3</sub> C	F	CN	—0-СH <sub>2</sub> —СО СН <sub>3</sub>	Fp.101°C
65	F <sub>3</sub> C	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> -0	<sup>1</sup> H-NMR: 1,40-1,45; 4,08-4,15; 7,45-7,48.
66	F <sub>3</sub> C	F	CN	осн <sub>2</sub> о	Fp. 91°C
67	F <sub>3</sub> C	F	CN	-O-CH(CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: 3,52-3,60; 3,90-3,98; 4,55-4,60.

4	
1	Į

3sp Nr	R R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
68	F <sub>3</sub> C N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-осңсңсн	,осн <sub>3</sub> Fp.81°C •сн <sub>3</sub>
69	F <sub>2</sub> CH CH <sub>3</sub>	F	CN	—CH—C I CH₃	4,98; 7,45-7,50.
70	F <sub>2</sub> CH C <sub>2</sub> H	5 F	CN	F	Fp.161°C
71	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> h	H <sub>5</sub> F	CN	OCH	
72	F <sub>2</sub> CH N C	H <sub>3</sub> F	CN	O-СН- СН <sub>3</sub>	—C≣CH Fp.176°C
73	F <sub>3</sub> C	₂H <sub>5</sub> F	CI	1 -O-(CH2CH	H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> 1H-NMR: 3,52-3,56; 3,60-3,70; 4,75-4,78.
74	F <sub>3</sub> C N C	<sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F C	N -O4CH4CH4O	<sup>1</sup> H-NMR: 3,60-3,65; 3,88-3,96; 5,85-6,00.

Bsp Nr	R N N X	R³	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
75	F <sub>3</sub> C , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	Fp.117°C
76	F <sub>3</sub> C	F	СИ	—O−CHCH=CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 47°C
77	F <sub>3</sub> C	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: 2,37; 3,90- 3,98; 5,82-5,95.
78	F <sub>3</sub> C	F	CN	–O–CH₂CHC₂H₅ CH₃	Fp.74°C
79	F <sub>3</sub> C	F	CN	oсң <sub>-</sub> сң(сң <sub>3)2</sub>	Fp.87°C
80	F <sub>3</sub> C	F	CN	-O-CHC₂H₅ CH₃	<sup>1</sup> H-NMR: 3,90-3,98; 4,38-4,45; 7,43-7,46.
81	F <sub>3</sub> C	F	CN	-o-сң,сн,сн(сн <sub>3</sub> ),	Fp. 75°C

Bsp. Nr	R R R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
82	F <sub>3</sub> C	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp.117°C
83	F <sub>3</sub> C	F	СИ	-0-CH <sub>2</sub> -CI	Fp.141°C
84	F <sub>3</sub> C	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -N	Fp. 143°C
85	F <sub>3</sub> C	F	CN	_оо_снсоос,н,	<sup>1</sup> H-NMR: 3,85-3,92; 4,16-4,26; 4,70-4,76.
86	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	—0CHCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR: 2,32; 3,90- 3,98; 4,53-4,60.
87	F <sub>3</sub> C	F	CN	-осн <sub>г</sub> сн <sub>г</sub> осн <sub>г</sub> сн <sub>г</sub> м(сн <sub>г</sub> )	Fp.65°C

4	
<b>\</b>	

•	
•	

Bsp Nr.	R N R X	R <sup>3</sup>	R4	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
88	F <sub>3</sub> C	F	CN	—NH—CHC₂H₅ CH₃	Fp. 91°C
89	F <sub>3</sub> C	F	CN	—NH−CH(CH₃)₂	Fp.100°C
90	F <sub>3</sub> C	F	CN	NH-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> n	Fp.86°C
91	F <sub>3</sub> C	F	CN	-NH-(H)	Fp. 126°C
92	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	NO <sub>2</sub>	F	Fp. 81°C
93	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	СИ	-NHCH₂CH₂OCH₃	Fp. 57°C

- 11	∃sp. Nr.	$R^{1}$ $N$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
	94	F <sub>2</sub> CH N C	F <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	F	Fp.117°C
	95	F <sub>2</sub> CH N	C₂H₅ F	CN	—O—CHC≡CH CH₃	Fp.96°C
	96	F <sub>2</sub> CH N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	CN	—О-СН₂С≡СН	<sup>1</sup> H-NMR: 2,62-2,64; 3,95-4,02; 4,85.
	97	F <sub>2</sub> CH N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	CN	—о—снсн₂осн <sub>₃</sub> сн₃	Fp.78°C
	98	F <sub>2</sub> CH N	CH₃ F	CN	OCHCH₂OCH CH₃	<sup>1</sup> H-NMR: 1,28-1,30; 3,40; 3,50; 4,55-4,65.
	99	F <sub>2</sub> CH	S F	CN	-0-CHCH2OCH	H₃ Fp 90°C

r=====				<del></del>	
Bsp Nr	R N N X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>\$</sup>	physikalische Eigenschaften
100	F <sub>2</sub> CH C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	–О–СНС≣СН   СН₃	Fp. 134°C
101	F <sub>2</sub> CH CH <sub>3</sub>	F	CN	–О–СН(СН₃)₂	Fp.135°C
102	F <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 96°C
103	F <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	—O−ÇHC≣CH CH₃	Fp.115°C
103	F <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	—о—сң₂с≘сн	(Sirup)
105	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp.110°C

physikalische Eigenschaften

Fp.88°C

Fp.193°C

Fp.83°C

mp 104°C

Fp.72°C

Fp.72°C

-O-CHC≡CH CH₃

NO<sub>2</sub>

					_
Bsp. Nr.	R R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	
106	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	—o−chc≡ch ch₃	
107	F <sub>3</sub> C	F	СИ	NH₂	
108	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	—о—сң₂с≡сн	
109	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl	CN	—O−CHC≡≡CH CH₃	
110	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	F	

61

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

F<sub>3</sub>C

Bsp Nr	R R X	R³	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
112	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH₂C=CH₂ CI	Fp.82°C
113	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—O—(H)	
114	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	–о–сң₂с≘ссң₃	Fp.138°C
115	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-CH <sub>2</sub> O	Fp. 72°C
116	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0	wax
117	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-() CH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,5373$

5

F

F

F

N\_CH₃

CN

CN

CN

R<sup>5</sup>

	<b>•</b> Er	0 337 .	300 A1
Bsp. Nr.	R N X	R <sup>3</sup>	R4
118	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN
119	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN
120	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN

-0	Fp. 132°C
-o	Fp.74°C
_o	Fp.45°C

physikalische

Eigenschaften

**₱**.121°C

Fp.112°C

Fp.150°C

50

5

10

15

20

25

30

35

40

45

121

122

123

F3C

F<sub>3</sub>C.

F<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Bsp Nr	R	R <sup>3</sup>	R4	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
124	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-NHC₃H₁n	Fp.124°C
125	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-NHC₂H₅	Fp. 134°C
126	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	NH <sub>2</sub>	Fp.126°C
127	F <sub>2</sub> CH CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp.116°C
128	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—о—сн <sub>2</sub> —	Fp. 98°C
12\$	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH₂CH(CH₃)₂	Fp.53°C

11	Hsp Nr	R <sup>1</sup> N R <sup>2</sup> X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
	130	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> n	Fp.50°C
	131	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 214°C
	132	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—O−CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>       CH <sub>3</sub>	
	133	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	ocH <sub>2</sub>	Fp.58°C
	134	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	_o	Fp.66°C
	135	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—о—(н)	

50

					<u> </u>
Bsp Nr	R N N X	R	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
136	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—ОСН <sub>2</sub> С=СН <sub>2</sub>     СІ	Fp.53°C
137	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	CN	F	$n_D^{20} = 1,5012$
138	F <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub>	F	CN	F	Fp.69°C
139	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Fp. 45°C
140	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—осн₂с <u></u> сн	Fp.99°C
141	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH₂CH₂SC₂H₅	

5

Bsp Nr	R N R X	R	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
142	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-O-CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp.89°C
143	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—о—снсн₂осн₃ сн₃	
144	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	CN	-OCH	Fp.133°C
145	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	CN	Fp.148°C
146	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	CN	CN	Fp.78°C
147	F <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub>	Н	CN	F	Fp.168°C

Bsp Nr	R N R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
148	F <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Н	CN	CN	Fp.85°C
149	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н	CN	CN	Fp.128°C
150	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н	CN	F	Fp.76°C
151	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	CN	—о—снс <u>≕</u> сн   сн₃	
152	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—O—CH₂CF₂CF₃	
153	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	CN	F	Fp. 44°C

_	-
	-

Bsp Nr.	R N X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschafter
154	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-o-()-cı	Fp 111°C
155	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl	CN	F	Fp 110°C
156	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH₂C∃CCH₃	Fp.70°C
157	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCHCH=CHCH <sub>3</sub>	Fp.57°C
158	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	СИ	OCH <sub>2</sub> C=-CH <sub>3</sub>	$n_D^{20} = 1,5200$
159	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH-CH=CH CH₃	$n_D^{20} = 1,5149$

Bsp Nr	R N R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
160	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	CH <sub>3</sub> OCC≡=CH 	Fp. 84°C
161	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-осн <sub>2</sub> сн <sub>2</sub> с=сн <sub>2</sub> сн <sub>3</sub>	Fp. 80°C
162	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OC₃H₁n	Fp. 92°C
163	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Cl	CN	—О—СНС <u>≕</u> СН   СН₃	
164	F <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> N O	Н	CN	F <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub>	Fp.202°C
165	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н	CN	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp.142°C

Ų,	f

Bsp. Nr.	R R X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
166	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0-()	Fp.54°C
167	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	Н	СИ	-OCHC≣CH I CH₃	Fp. 140°C
168	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 61°C
169	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	—осн₂с≡сн	Fp. 142°C
170	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCHCH₂OCH₃ I CH₃	
171	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0	Fp. 86°C

Bsp Nr	R N R X	R³	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschafter
172	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OC₂H₅	Fp 150°C
173	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OC₄H9n	Fp 37°C
174	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-0	Fp. 104°C
175	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	−OCHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 33°C
176	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH <sub>2</sub> CH(C I <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 79°C
177	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Fp.100°C

Bsp Nr.	R N N X	R³	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
178	F <sub>3</sub> C CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Н	CN	-OCHC≣CH CH₃	Fp.108°C
179	F <sub>3</sub> C N C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CI	Fp. 53°C
180	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	—SCH <sub>2</sub> —	<sup>1</sup> H-NMR: 3,90-3,96; 4,20; 7,65- 7,68.
181	F <sub>2</sub> CHCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	F	Fp. 85°C
182	F <sub>3</sub> CCF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	F	CN	-OCHCH₂OCH₃ CH₃	<sup>1</sup> H-NMR: 1,38-1,40; 3,40; 4,57- 4,62, 7,40- 7,45.
183	F <sub>2</sub> CH CH	F	CN	NH <sub>2</sub>	Fp. 208°C

5

Bsp	1 2	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	.1 11
Nr.	R R X	K	K	R*	physikalische Eigenschaften
184	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	NH <sub>2</sub>	Fp. 182°C
185	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	S-CH <sub>2</sub> -	Fp. 77°C
186	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	CN	CI CH <sub>2</sub> -C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Öl
187	F <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	F	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> C <u>=</u> CH	ÖI
188	$CF_3$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	N(CH <sub>2</sub> C <u>=</u> CH) <sub>2</sub>	Ŏ1
189	$CF_3$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	CH₂CCI₃	Fp. 114°C

1	ń		
		Į	

Bsp Nr	$R^{1}$ $N$ $X$	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	physikalische Eigenschaften
190	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CI 0 CH₂-CH-C- <b>N</b> H-✓	ÖI
191	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	ОН	FP. 193°C
192	$F_3C$ $C_2H_5$ $C_2H_5$	F	CN	CI CH <sub>2</sub> -C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Öl
193	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	CI I CH <sub>2</sub> -CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 88°C
194	F <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	CN	CI CH₂-CH-CN	Fp. 140°C
195	$F_3C$ $C_2H_5$ $N$ $O$	F	CN	ÇI CH₂−CH−CO₂CH₃	Ŏl

Bsp Nr	R	R <sup>3</sup>	R⁴	R°	physikalische Eigenschaften
196	F <sub>2</sub> HC CH <sub>3</sub>	F	CN	CI CH <sub>2</sub> -C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 113°C
197	F <sub>2</sub> HC CH <sub>3</sub>	F	CN	CI 1 CH₂−CH−CO₁C₂H₅	Ö1

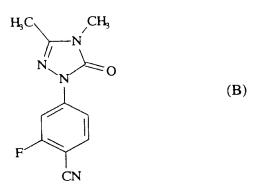
\*) Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl<sub>3</sub>) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

## Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:

$$H_3C$$
  $CH_2$ - $C\equiv CH$ 
 $N$ 
 $O$ 
 $F$ 
 $CN$ 
 $CH$ 

3-Methyl-4-propargyl-1-(2,5-difluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on



10

5

3,4-Dimethyl-1-(3-fluor-4-cyano-phenyl)-1,2,4-triazolin-5-on (beide bekannt aus DE 38 39 480)

## Beispiel A:

### Pre-emergence-Test

5 Gewichtsteile Aceton Lösungsmittel:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether Emulgator:

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man ein Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffes pro Flächeneinheit Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle) 0 % =

totale Vernichtung 100 % =

Während das Vergleichsbeispiel (A) bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha keinerlei herbizide Wirkung gegen Unkräuter wie Setaria, Amaranthus, Chenopodium, Galinsoga, Matricaria, Solanum und Viola aufweist, zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 7, 9, 17 und 29 Wirkungen zwischen 40 und 100 % und die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen 10, 11, 12, 15 und 19 Wirkungen zwischen 95 und 100 %.

## Beispiel B:

40

45

50

55

## Tetranychus Test (OP-resistent)

7 Gewichtsteile Dimethylformamid Lösungsmittel:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether Emulgator:

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigt z.B. die Verbindung 13 der Herstellungsbeispiele eine deutlich überlegene akarizide Wirksamkeit gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Beispiel (B).

## Beispiel C:

#### **Phaedon-Test**

Lösungsmittel:

31 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt. Ein behandeltes Blatt wird in eine Plastikdose gelegt und mit Larven (L2) des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt. Nach 3 Tagen wird jeweils ein unbehandeltes Blatt für die Nachfütterung verwendet.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen (20) und (62) der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem aus dem Stand der Technik.

#### Beispiel D:

20

5

#### Myzus-Test

Lösungsmittel:

31 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Keimlinge der Dicken Bohne (Vicia faba), welche mit der Grünen Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht und in eine Plastikdose gelegt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt Dabei bedeutet 100 %, daß alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen (62) und (57) der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem aus dem Stand der Technik.

35

## Patentansprüche

1. Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I).

40

50

55

45

in welcher

R'

für Halogenalkyl steht,

 $\mathbb{R}^2$ 

für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,



für Wasserstoff oder Halogen steht,  $\mathbb{R}^3$ 

für Cyano oder Nitro steht, R⁴ für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclylalkoxy, für einen Rest der Formel R6, -O-R6, R<sup>5</sup>  $-S-R^6\,,\; -S(O)-R^6\,,\; -SO_2-R^6\,,\; -SO_2-O-R^6\,,\; -\;O-SO_2-R^6\,,\; -C(O)-O-R^6\,,\; -NR^6\,R^7\,,\; -SO_2-NR^6\,R^7\,,\; -NR^6\,R^7\,,\; -NR^6\,R$ 

-C(O)-NR $^6$ R $^7$ , -NH-P(O)(OR $^6$ )(R $^7$ ) oder -NH-P(O)(OR $^6$ )(OR $^7$ ) oder für einen Rest der

Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

 $\mathbb{R}^2$ 

R<sup>4</sup>

R<sup>5</sup>

steht und

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloal-

kylalkyl, Arylalkyl oder Aryl stehen.

Substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 2. für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 R1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor,

Brom oder lod - steht,

für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder lod -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder lod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbe-

sondere Fluor, Chlor, Brom und/oder lod - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4

Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder lod steht,  $R^3$ 

für Cyano oder Nitro steht,

für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod oder für Heterocyclyl-C1-C4-alkoxy steht, wobei als Heterocyclylrest ein drei- bis siebengliedriger, gegebenenfalls benzannellierter, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht oder für einen Rest der Formel  $R^6$ , -O- $R^6$ , -S- $R^6$ , -S(O)- $R^6$ , -SO<sub>2</sub>- $R^6$ , -SO<sub>2</sub>-O- $R^6$ , -O- $SO_2 - R^6 \ , \ -C(O) - O - R^6 \ , \ -NR^6 \ R^7 \ , \ -SO_2 - NR^6 \ R^7 \ , \ -C(O) - NR^6 \ R^7 \ , -NH - P(O)(OR^6)(R^7) \ \ oder$ 

-NH-P(O)(OR<sup>6</sup>)(OR<sup>7</sup>) oder für einen Rest der Formel

55

steht und

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach oder R6 und R7

## EP 0 597 360 A1

mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes

		menriach, gleich oder verschieden substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und oder lod - , Cyano, Carboxyl,
5		Carbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonyl, N-Alkylaminocarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl, N,N-Dialkylaminocarbonyl, Trialkylsilyl oder Alkylsulfonylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen
		oder Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest ein fünf-bis siebengliedriger, gegebenenfalls benzannellierter, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3
10		gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und oder Schwefel - steht;
	R <sup>6</sup> und R <sup>7</sup>	außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder lod -substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen;
15	$R^6$ und $R^7$	außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> -Cycloalkyl-C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -alkyl stehen oder
20	R <sup>6</sup> und R <sup>7</sup>	für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl oder Aryl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen:
25		Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweig-
30		tes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl.
35 <b>3.</b>		azolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
	R¹	für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - steht,
40	R <sup>2</sup>	für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom -, für jeweils geradkettiges oder
<b>4</b> 5		verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes
50		Alkylidenimino mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor und/ oder Brom - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3
	R³ R⁴	Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, für Cyano oder Nitro steht,
55	R⁵	für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder für Heterocyclyl-C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -alkoxy steht, wobei als Heterocyclylrest ein vier- oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht oder für einen Rest der Formel R <sup>6</sup> ,





 $-O-R^6, -S-R^6, -S(O)-R^6, -SO_2-R^6, -SO_2-O-R^6, -O-SO_2-R^6, -C(O)-O-R^6, -NR^6R^7, -SO_2-NR^6R^7, -C(O)-NR^6R^7, -NH-P(O)(OR^6)(R^7) oder -NH-P(O)(OR^6)(OR^7) oder für einen Rest der Formel$ 

10

15

20

25

30

35

5

steht und

X

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

 $R^6$  und  $R^7$ 

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für gegebenenfalls einfach substituiertes geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Cyano, Carboxyl, Carbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkoxyalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl, N-Alkylaminocarbonyl, N,N-Dialkylaminocarbonyl, Trialkylsilyl oder Alkylsulfonylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder Heterocyclyl, wobei als Heterocyclylrest ein fünf-oder sechsgliedriger, gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für geradkettiges oder verzweigtes und gegebenenfalls neben Halogen zusätzlich substituiertes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - stehen, wobei als Substituenten  $C_{1-2}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_{1-6}$ -CycloalkylaminoCarbonyl oder Cyano infrage kommen;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

außerdem für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor oder Brom - und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl- $C_1$ - $C_2$ -alkyl stehen oder

für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil stehen, wobei als Phenylsubstituenten jeweils infrage kommen:

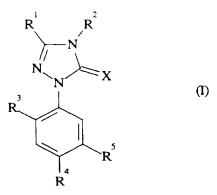
**4**0

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl.

50

45

4. Verfahren zur Herstellung neuer substituierter Triazolinone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

R¹ für Halogenalkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl,

Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituier-

tes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

R<sup>5</sup> für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclylalkoxy, für einen Rest der Formel R<sup>6</sup>, -O-R<sup>6</sup>,

 $-S-R^6, -S(O)-R^6, -SO_2-R^6, -SO_2-O-R^6, -O-SO_2-R^6, -C(O)-O-R^6, -NR^6R^7, -SO_2-NR^6R^7, -C(O)-NR^6R^7, -NH-P(O)(OR^6)(R^7) oder -NH-P(O)(OR^6)(OR^7) oder für einen Rest der$ 

Formel

steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder

verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloal-

kylalkyl, Arylalkyl oder Aryl stehen,

dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 1H-Triazolinone der Formel (II),

$$\begin{array}{cccc}
R^{1} & R^{2} \\
N & N \\
N & X
\end{array}$$
(II)

82

in welcher

 $R^{*}$ ,  $R^{2}$  und  $X^{*}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Halogenbenzol-Derivaten der Formel (III),

15

5

in welcher

die oben angegebenen Bedeutungen haben und R3, R4 und R5

für Halogen steht, Hal

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebehenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt,

oder daß man

b) substituierte Triazolinone der Formel (la),

20

25

30

35

in welcher

in welcher

die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X

für Halogen steht,

mit Nukleophilen der Formel (IV),

R<sup>6-1</sup>-Z-H (IV)

40

für Sauerstoff oder Schwefel steht und Ζ

für jeweils geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, R6-: Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl steht und außerdem für den Fall, daß Z für Sauerstoff steht,

R<sup>6-1</sup> auch für Heterocyclyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt oder daß man

c) substituierte Triazolinone der Formel (lb),

50

45

in welcher

 $R^{*}$ ,  $R^{3}$ ,  $R^{4}$ ,  $R^{5}$  und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und für Amino steht,

mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt oder daß man

d) substituierte Triazolinone der Formel (Ic),

35

40

45

5

10

15

20

25

30

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und für Wasserstoff steht,

mit Alkylierungsmitteln der Formel (V),

 $R^{2-3}-E$  (V)

in welcher

R<sup>2-3</sup> für Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht und

E für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

- 50
- 5. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 auf Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 55 **6.** Verwendung von substituierten Triazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.

- 7. Verfahren zu Herstellung von herbiziden und akariziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 8. Verfahren zur Bekämpfung von Arachniden, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4 auf Arachnide und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- Verwendung von substituierten Triazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 4
   zur Bekämpfung von Arachniden.
  - 10. 4-Amino-3-trifluormethyl-1H-1,2,4-triazolin-5-on

20

11. 2,4-Difluor-5-chlorbenzonitril

30

35

12. Substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (la)

40

45

50

55

dadurch gekenzeichnet, daß

- R¹ für Halogenalkyl steht,
- für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

#### EP 0 597 360 A1

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R<sup>5</sup>-1 für Halogen steht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

13. Substituierte Triazolinone der Formel (lb)

R N N X

(**l**b)

dadurch gekennzeichnet, daß

R' für Halogenalkyl steht,

R<sup>2-1</sup> für Amino steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht,

R<sup>4</sup> für Cyano oder Nitro steht,

R<sup>5</sup> für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclyloxy, für einen Rest der Formel R<sup>6</sup>, -O-R<sup>6</sup>, -S-

 $R^6, \ -S(0)-R^6, \ -SO_2-R^6, \ -SO_2-R^6, \ -C(0)-O-R^6, \ -NR^6R^7, \ -SO_2-NR^6R^7, \ -C(0)-NR^6R^7, \ -NH-P(0)(OR^6)(R^7) \ oder \ -NH-P(0)(OR^7) \ oder \ für \ einen \ Rest \ der \ -NH-P(0)(OR^7)$ 

Formel

 $R^1$   $R^2$  N N N

steht und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder

verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl

stehen.

14. Substituierte Triazolinone der Formel (Ic)



(lc)

R<sub>4</sub>

15

20

10

5

dadurch gekennzeichnet, daß

 $\mathbb{R}^1$ 

für Halogenalkyl steht,

R2-2  $\mathbb{R}^3$ 

für Wasserstoff steht,

für Wasserstoff oder Halogen steht,

R⁴

für Cyano oder Nitro steht,

R<sup>5</sup>

für Nitro, Cyano, Halogen, Heterocyclyloxy, für einen Rest der Formel R<sup>6</sup>, -O-R<sup>6</sup>, -S- $R^{6}, \ -S(0) - R^{6}, \ -SO_{2} - R^{6}, \ -SO_{2} - O - R^{6}, \ - O - SO_{2} - R^{6}, \ - C(0) - O - R^{6}, \ - NR^{6}R^{7}, \ -SO_{2} - NR^{6}R^{7}, \ - SO_{2} - NR^{6$ -C(O)-NR $^6$ R $^7$ , -NH-P(O)(OR $^6$ )(R $^7$ ) oder -NH-P(O)(OR $^6$ )(OR $^7$ ) oder für einen Rest der

Formel

25

30

steht und

35

für Sauerstoff oder Schwefel steht, wobei

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder für jeweils geradkettiges oder verzweigtes, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Aryl

stehen.

40

45

50



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

93 11 7748 Seite 1

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5 )
Х	WO-A-9 103 470 (FMC CORPORATION) 21. März 1991 * Formel (I) * * Anspruch 1 *	1-3	C07D249/12 C07D405/12 C07D401/12 C07F7/08 C07C255/50
X	US-A-4 818 275 (FMC CORPORATION) 4. April 1989 * Anspruch 1 *	1-3	A01N43/653
Y	* Beispiele 64, 65 *	1-7	
X	EP-A-0 370 332 (BAYER AG) 30. Mai 1990 * Verbindungen der Formeln (Id), (Ie), (If) *	1-7	
x	* Ansprüche 1-7; Beispiele 25,26 *  * Verbindungen der Formel (XIII) *  * Anspruch 11 *	11	
D	& DE-A-3 839 480 (BAYER AG) 31. Mai 1990		
Y	US-A-4 846 875 (FMC CORPORATION) 11. Juli 1989 * Formel I in Spalte 4 * * Beispiele 158, 159, 165, 166, 177, 200, 201 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5  CO7D CO7F
Y	US-A-4 705 557 (FMC CORPORATION) 10. November 1987 * Anspruch 1; Beispiel 75 *	1-7	C07C A01N
Y	US-A-4 702 763 (FMC CORPORATION) 27. Oktober 1987 * Anspruch 1; Beispiele 81,82,87 *	1-7	
X	EP-A-0 422 469 (BAYER AG) 17. April 1991 * Verbindungen der Formel (II) , speziell Beispiel II-53 * * Seite 54; Tabelle 4 *	10	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Rechercheneri Abechlubdetum der Recherche		Prufer

**08 DEZEMBER 1993** 

EPO FORM 1503 00.82 (P0403)

#### KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
   Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
   anderen Verbffentlichung derselben Kategorie
   A: technologischer Hintergrund
   O: nichtschriftliche Offenbarung
   P: Zwischenliteratur

**MUENCHEN** 

T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: ülteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

HARTRAMPF G.W.

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeidung

EP 93 11 7748 Seite 2

		E DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic	nts mit Angabe, soweit erforderlich, hen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
<b>A</b>	CHEMICAL ABSTRACTS, 10. Juni 1985, Colu abstract no. 204066 PANDEY O P ET AL. 'Mono(cyclopentadie derivatives with he Seite 609; Spalte 1 * Zusammenfassung, & INORG. CHIM. ACTA Bd. 90, Nr. 2, 1984 Seiten 91 - 96	vol. 102, no. 23, mbus, Ohio, US; k, nyl)titanium(IV) terocyclic thiones' ; Formel I *	10	
D,X	EP-A-O 441 004 (ENI 14. August 1991 * Verbindungen der * Seite 3, Zeile 33	CHEM SYNTHESIS S.P.A.)  Formel (I) * - Zeile 37 *	11	
D,A	EP-A-0 431 373 (ASA 12. Juni 1991 * Ansprüche 1,4 *	HI GLASS COMPANY LTD.)	11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der v	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt		
	Recharchesort MUENCHEN	Abschluddatum der Recherche 08 DEZEMBER 1993		HARTRAMPF G.W.
Y:vo an A:te O:ni	KATEGORIE DER GENANNTEN  n besonderer Bedeutung allein betrach n besonderer Bedeutung in Verbindun deren Verbfentlichung derselben Kate chnologischer Hintergrund chtschriftliche Offenbarung wischeniteratur	E: ilteres Pateni nach dem An g mit einer D: in der Anmel egorie L: aus andern G	dokument, das jed meldedatum veröffd dung angeführtes I ründen angeführte:	entlicht worden ist Ookument

